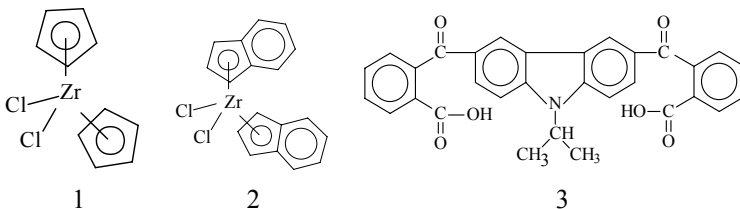


ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНОЦЕНОВ ДЛЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Исламова Р.М., Пузин Ю.И.

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Исследовано влияние цирконоценодихлорида ЦРЦ (1), инденцирконоценодихлорида ИЦРЦ (2) и системы ИЦРЦ + 3,6-бис-(*о*-карбокситензоил)-*N*-изопропилкарбазол ДКН (3) на радикальную полимеризацию метилметакрилата ММА, инициированную пероксидом бензоила ПБ.



При полимеризации ММА, инициированной ПБ в присутствии ЦРЦ, наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации в интервале температур 30-60°C, сопровождающееся уменьшением средневязкостной степени полимеризации. Эффективная энергия активации полимеризации в присутствии ЦРЦ составила 25,7±0,5 кДж/моль, что заметно ниже, чем в случае инициирования только ПБ (80 кДж/моль).

Исследование полимеризации ММА, инициированной системой ПБ + ИЦРЦ, показало, что ИЦРЦ практически не влияет на начальную скорость процесса при 60 и 45°C и снижает ее при 30°C по сравнению с полимеризацией, инициированной ПБ и ЦРЦ + ПБ. При этом средняя степень полимеризации уменьшается при всех исследованных температурах. Энергия активации полимеризации составила 29,5±0,5 кДж/моль.

Введение ДКН в инициирующую систему ИЦРЦ + ПБ приводит к синергическому влиянию добавок на скорость полимеризации. Начальная скорость полимеризации этой системы больше по сравнению со скоростями полимеризаций, инициированных двухкомпонентными системами. Энергия активации равна 50,0 кДж/моль.

Комплексообразование компонентов инициирующих систем изучали методом ИК-спектроскопии. Микроструктура ПММА, полученного в присутствии соединений циркония, отличается высоким содержанием синдиотактических структур, достигающих 65-70%. При этом полимеры, синтезированные с использованием системы ИЦРЦ + ПБ и ИЦРЦ + ДКН + ПБ имеют заметное содержание фрагментов изостерения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32087а), Фонда поддержки научных школ (грант НШ-728.2003.3).

N,N-ДИМЕТИЛ-N-БЕНЗИЛАМИН В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Заикина А.В., Пузин Ю.И.

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа
Уфимский государственный нефтяной технический университет

В радикальной полимеризации широко используются окислительно-восстановительные иницирующие системы, образующиеся при взаимодействии диацилпероксидов с различными аминами. Третичные ароматические амины ускоряют разложение органических пероксидов и являются активаторами полимеризации виниловых мономеров.

Мы провели исследование кинетических зависимостей радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии N,N-диметил-N-бензиламина (БАм). Обнаружено, что введение добавки в иницирующую систему с пероксидом бензоила (ПБ) приводит к росту начальной скорости (табл. 1). При этом на низких степенях конверсии мономера наблюдается замедление процесса, что характерно для систем, содержащих третичные амины. По концентрационным зависимостям определены порядки по ПБ и БАм. При 60 °С сумма порядков равна 0,5, что свидетельствует об образовании иницирующей системы радикального типа. При 45 и 30 °С с увеличением концентрации БАм происходит снижение начальной скорости полимеризации, порядки по БАм близки к 0.

Таблица 1. Влияние N,N-диметил-N-бензиламина на кинетические параметры полимеризации ММА

T, °C	[ПБ]×10 ³ , моль/л	[БАм]×10 ³ , моль/л	W ₀ ×10 ³ , моль/л*мин	Порядок по БАм	Порядок по ПБ
60	1,0	-	3,8	0,1	0,4
		0,25	3,8		
		4,0	5,5		
45	1,0	-	1,1	0	0,37
		0,25	1,2		
		2,0	1,2		
30	1,0	-	0,3	-0,1	0,27
		0,25	0,33		
		2,0	0,28		

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-03-32087), Фонда поддержки научных школ (грант НШ-728.2003.3)